

A02

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number : 03-017069

(43) Date of publication of application : 25.01.1991

(51) Int.CI.

C07D249/06
A01N 43/647
C07D401/04
C07D403/04
// C07C247/16

(21) Application number : 02-125641

(71) Applicant : SCHERING AGROCHEM LTD

(22) Date of filing : 17.05.1990

(72) Inventor : WILLIS ROBERT J
MARLOW IAN DAVID

(30) Priority

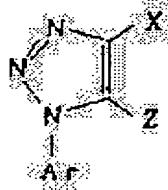
Priority number : 89 8911387 Priority date : 18.05.1989 Priority country : GB

(54) TRIAZOLE INSECTICIDE

(57) Abstract:

PURPOSE: To provide an excellent insecticidal or miticidal compsn. obtained by mixing an almost novel triazole derivative with a agriculturally usable diluent or carrier.

CONSTITUTION: An insecticidal or miticidal compsn. is prepared by mixing a compd. represented by the formula [Ar is phenyl, pyridyl, or pyrimidyl; X and Z are each H, halogen, cyano, nitro, carbamoyl, SOR1 (R1 is alkyl), SO2R1, NR2R3 (R2 is alkyl or acryl), SR4 (R3 and R4 are each R2 or H and R2 and R3 form a ring along with N), OR4, COOR5 (R5 is H, alkyl or aryl), SiR6R7R8 (R6-R8 are alkyl or aryl), aryl or alkyl; Z is X or amino but X and Z are not together H] (when Ar is 4-trifluoromethylphenyl, the compd. is novel) with a diluent or a carrier. The compd. represented by the formula is produced from a novel intermediate such as 1-azide-2,6-dichloro-4-trifluoromethylbenzene.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

⑪ 公開特許公報 (A) 平3-17069

⑫ Int. Cl.⁵
 C 07 D 249/06
 A 01 N 43/647
 C 07 D 401/04
 403/04
 // C 07 C 247/16

識別記号 庁内整理番号
 7822-4C
 8930-4H
 7451-4C
 7451-4C
 8318-4H

⑬ 公開 平成3年(1991)1月25日

審査請求 未請求 請求項の数 5 (全7頁)

⑭ 発明の名称 トリアゾール殺虫剤

⑮ 特 願 平2-125641

⑯ 出 願 平2(1990)5月17日

優先権主張 ⑰ 1989年5月18日 ⑯ イギリス(GB) ⑯ 8911387.2

⑰ 発 明 者 ロバート・ジョン・ウ イギリス国ケンブリッジ、フルボーン、チエリー オーチ
イリス ャード15

⑰ 発 明 者 イアン・ディビッド・ メーロウ イギリス国ケンブリッジ、リントン、バスク ロード 59

⑰ 出 願 人 シエーリング・アグロ ケミカルズ・リミテッド イギリス国ケンブリッジ、シー・ピー2 5エイチ・ユ
ード

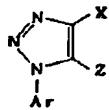
⑰ 代 理 人 弁理士 高木 千嘉 外2名

明細書

1. 発明の名称 トリアゾール殺虫剤

2. 特許請求の範囲

1) 式 I



(I)

(式中 Ar は、フェニル、ピリジル又はピリミジニルであり、その各々は場合によっては置換されており、

X 及び Z は、同一であっても異なる場合によく、水素、ハロゲン、シアノ、ニトロ、カルバモイル、SOR¹、SO₂R¹、NR²R³、SR⁴、OR⁵、COOR⁶、SiR⁷R⁸R⁹、アリール又は場合によっては置換されているアルキルであり。

Z は、X と同じ意味を有するか又はアミノであるが、X 及び Z は共に水素であることは

できず、

R¹ は場合によっては置換されているアルキルであり、

R² は場合によっては置換されているアルキル又はアシルであり、又は

R³ 及び R⁴ は、同一であっても異なる場合によく、R¹ と同じ意味を有するか又は水素であり、又は

R⁵ 及び R⁶ は、それらが結合されている窒素と共に 5 ~ 7員環を形成し、この環は他のヘテロ原子を含有することができ、そして

R⁷ は、水素、場合によっては置換されているアルキル又はアリールであり、

R⁸、R⁹ 及び R¹⁰ は、同一であっても異なる場合によく、場合によっては置換されているアルキル又はアリールである) の化合物となり、農業用に使用可能な希釈剤又は組体と混合されている殺虫又は殺ダニ組成物。

2) X及びZが請求項1に定義されているとおりであり、Arが4-トリフルオロメチルフェニルであり、そのフェニル基が場合によっては更に置換されている請求項1記載の式Iの化合物。

3) Z及びArが請求項2に定義されているとおりであり、Xがアミノである、中間体として有用な請求項1記載の式Iの化合物。

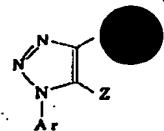
4) 昆虫、ダニ又はそれらのいる場合に請求項1又は2記載の化合物を施用することを特徴とする昆虫又はダニの駆除法。

5) 新規中間体として、1-アジド-2,6-ジクロロ-4-トリフルオロメチルベンゼン。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、殺虫活性を有する新しい化合物に関する。

本発明は、式I



(I)

(式中Arは、フェニル、ピリジル又はピリミジルであり、その各々は場合によっては置換されており、

X及びZは、同一であっても異なっていてもよく、水素、ハロゲン、シアノ、ニトロ、カルバモイル、 SOR^1 、 SO_2R^1 、 NR^2R^3 、 SR^1 、 OR^1 、 $COOR^1$ 、 $SIR^2R^3R^4$ 、アリール又は場合によっては置換されているアルキルであり、

Zは、Xと同じ意味を有するか又はアミノであるが、X及びZは共に水素であることはできず、

R^1 は場合によっては置換されているアルキルであり、

R^2 は場合によっては置換されているアルキル又はアシルであり、又は

R^3 及び R^4 は、同一であっても異なっていてもよく、 R^3 と同じ意味を有するか又は水素であり、又は

R^3 及び R^4 は、それらが結合されている窒素と共に5～7員環を形成し、この環は他のヘテロ原子を含有することができ、そして

R^5 は、水素、場合によっては置換されているアルキル又はアリールであり、

R^6 、 R^7 及び R^8 は、同一であっても異なっていてもよく、場合によっては置換されているアルキル又はアリールである)の化合物よりなり、農業用に使用可能な杀虫剤又は組体と混合されている殺虫又は殺ダニ組成物を提供する。

式Iの化合物のうち多くのものは新規であり、本発明は前記の新規化合物のすべて、そして特にX及びZが上に定義されたとおりであり、かつArが4-トリフルオロメチルフェニルであり、フェニル基が場合によっては更に置換されてい

る化合物を包含する。

本発明は又、Zが上に定義されたとおりであり、Xがアミノであり、かつArが4-トリフルオロメチルフェニルであり、フェニル基が場合によっては更に置換されている式Iの化合物を中間体として包含する。

アルキル及びアルコキシ基は、好ましくは1～4つの原子のもの、特にメチルである。置換分は、いずれかのアルキル基上存在する時には、ハロゲン、アルコキシ(例えば1～4炭素原子のもの)、ヒドロキシ、場合によっては置換されているアルキルチオ、ニトロ、場合によっては置換されているアミノ、カルボキシ、アルコキシカルボニル、アシロキシ及びアリールを包含する。アリール基は、通常フェニルであり、場合によっては、例えば、ハロゲン、アルキル、ハロアルキル、アルコキシ、アルキルチオ、ハロアルコキシ、ハロアルキルチオ又はニトロに

よって置換されている。アリールは、ヘテロアロイル基、例えばチエニル、フリル又はピリジルを包含することができる。用語「アシル」は、スルホン酸、堿含有酸及びカルボン酸の残基を包含する。アシル基は、好ましくはアルカノイル、例えば1～4炭素原子のものである。アミノ酸は、例えば、1又は2つのアルキル基によって置換されていてよく、又は2つの置換分は環を形成して、例えばモルホリノ又はビペリジノ環を形成することができる。

R^1 及び R^2 がそれらが結合されている窒素と環を形成する時には、このものは一般にモルホリン又はビペリジン環である。この環は、他の縮合環を有することができ、そして(又は)例えば1つ又はそれ以上の場合によっては置換されているアルキル基によって置換されていることができる。

特に好ましい群の化合物は、Arが2,6-ジク

即ち、本発明は又、昆蟲及びダニの害虫に侵害されているか又は侵されるおそれがある場所においてそれらを駆除する方法を含み、この方法はその場所に式Iの化合物を適用することによる。

勿論、本発明を実施する際1つを超える本発明の化合物を使用することができる。その外1つ又はそれ以上の別の農薬、例えば除草、殺カビ、殺皮、殺ダニ又は殺線虫の性質を有することが知られている化合物を式Iの化合物と組み合わせて使用することができる。別法として本発明の化合物を他の農薬と順次に使用することができる。

本発明の組成物中希釈剤又は担体は、場合によっては表面活性剤、例えば分散剤、乳化剤又は潤滑剤と組み合わせた固体又は液体であることができる。適当な表面活性剤は、カルボキシレート、例えば長鎖脂肪酸の金属カルボキシレ

ロロ-4-トリアフルメチルフェニルである化合物である。

本発明の化合物は殺虫及び殺ダニ活性を有し、種々の経済的に重要な昆虫及び動物外部寄生生物を含むダニ、例えばSpodoptera littoralis, Heliothis armigera及びPieris brassicae等の鱗翅類、Musca domestica, Ceratitis capitata, Eriolochia brassicae, Lucilia sericata及びAedes aegypti等の双翅目、アブランシ、例えばMusca vicinae及びNilaparvata lugens等の同翅目、Phaedon cochleariae, Anthonomus grandis及びトウモロコシ根食い虫(Diabrotica種、例えばDiabrotica undecimpunctata)等の鞘翅類、Blattella germanica等の直翅類、マダニ、例えばBoophilus microplus並びにDamalinia bovis及びLinognathus vituli等のシラミを駆除する際に有用である。

ート、N-アシルザルコシネート、燐酸の脂肪アルコールエトキシレートとのモノもしくはジエステル又は前記エステルの酸、ドデシル硫酸ナトリウム、オクタデシル硫酸ナトリウム又はセチル硫酸ナトリウムのような脂肪アルコールサルフェート、エトキシル化脂肪アルコールサルフェート、エトキシル化アルキルフェノールサルフェート、リグニンスルホネート、石油スルホネート、アルキルベンゼンスルホネート、又は低級アルキルナフタリンスルホネート、例えばブチル-ナフタリンスルホネートのようなアルキル-アリールスルホネート、スルホン化ナフタリン-ホルムアルデヒド縮合物の酸、スルホン化フェノール-ホルムアルデヒド縮合物、又はアミドスルホネート、例えばオレイン酸及びN-メチルカウリンのスルホン化縮合生成物のような更に複雑なスルホネート又はジアルキルホスホサクシネート、例えばコハク酸ジオク

チルのナトリウムスルホ酸ナトリウムを包含する。非イオン系剤は、脂肪酸エステル、脂肪アルコール、脂肪酸アミド又は脂肪アルキル又はアルケニル置換フェノールの酸化エチレンとの結合生成物、多価アルコールエーテルの脂肪エステル、例えばソルビタン脂肪酸エステル、前記エステルの酸化エチレンとの結合生成物、例えばポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、酸化エチレン及び酸化プロピレンのブロック共重合体、2,4,7,9-テトラメチル-5-デシノ-4,7-ジオールのようなアセチレン系グリコール、又はエトキシル化アセチレン系グリコールを包含する。カチオン系表面活性剤の例は、例えば、アセテート、ナフテネート又はオレエートとしての脂肪族モノ、ジ、又はポリアミン、アミン酸化物又はポリオキシエチレンアルキルアミンのような酸素含有アミン、カルボン酸のジ又はポリアミンとの結合によって製造される

次の形態のうちのいずれかで提供することができる。それは、水混和性崩壊に溶解し、分散剤が添加された本発明の化合物よりなる分散性溶液であることができる。更に別のものは、分散剤と組み合わせ、そして水とよく混和してペースト又はクリーム（これは所望の場合には、水中油のエマルジョンに混加して水性油エマルジョン中活性成分の分散液を得ることができる）とした細かく粉碎された粉末の形態の本発明の化合物よりなる。

乳化性の濃厚剤は、乳化剤と共に水混和性溶媒に溶解され、水と混合するとエマルジョンの形態となる本発明の化合物よりなる。

散粉剤は、固体粉末性希釈剤、例えばカオリントとよく混和された本発明の化合物よりなる。

顆粒状固体は、散粉剤中用いることができるものと類似の希釈剤と組み合わされているが、既知の方法によってこの複合物が造粒されてい

アミド結合型アミド又は第四アンモニウム塩を包含する。

本発明の組成物は、殺虫性化合物の製剤のために当該技術において既知のいずれかの形態、例えば、溶液、分散液、水性エマルジョン、散粉剤、種子ドレッシング、燃焼剤、発煙剤、分散性粉末、乳化性濃厚剤、顆粒、ポアーオン（pour-ons）、イアータグ（ear-tags）又はベイト（bait）の形態とすることができます。更にこの組成物は、直接施用のために適当な形態又は施用前適量の水その他の希釈剤で希釈することを要する濃厚液又は原組成物とすることができます。

分散液としては、組成物は、液体媒質、好ましくは水中分散されている本発明の化合物よりなる。水で希釈して所望の濃度を有する分散液とすることができます原組成物を消費者に供給することができる便利であることが多い。原組成物は、

る本発明の化合物よりなる。

潤滑性粉末は通常、適当な表面活性剤及び不活性粉末希釈剤、例えば陶土と混合されている活性成分よりなる。

他の適当な濃厚剤は、特に製品が固体であるときには、流動性懸濁濃厚剤であり、それは本化合物を水、潤滑剤及び懸濁化剤と粉碎することによって形成される。

ベイトは、誘引剤を含むことができ、例えばミバエのコントロールの場合タン白水解物、例えば成虫Musca種のコントロールの場合砂糖又は例えばゴキブリのコントロールの場合トウモロコシ穀物を含んでいてよい。

本発明の組成物中活性成分の濃度は、好ましくは1～30重量%、特に5～30重量%の範囲内である。原組成物においては活性成分の量は広範囲に変動することができ、例えば、組成物の5～95重量%であることができる。

本発明の化合物は、当該¹において知られている種々の方法により、例えば式Ⅱ



の化合物を塩基性条件下で

a) 式Ⅲ



(式中YはCNである)の化合物と反応させて式Iの化合物(式中ZはNH₂である)を得るか、

b) 式Ⅳ



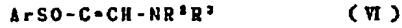
の化合物か、

c) 式Ⅴ



の化合物と反応させて式Iの化合物(式中ZはHである)を得るか、又は

d) 式Ⅵ



(式中Arは、場合によっては置換されているア

又は既知の方式で製造することができる。

チオ基は、酸化、例えば適当な過酸を使用することによってスルフィニル又はスルホニル基に変換することができる。

本発明は次の実施例に例示される。単離された新規化合物の構造は、元素分析及び(又は)他の適当な分析によって確認された。温度は℃の単位である。

実施例1 (経路a)

水酢酸(48mL)中2,6-ジクロロ-4-トリフルオロメチルアニリン(8.3g)の溶液に冷却下液硫酸(22mL)中亜硝酸ナトリウム(3.2g)の溶液を1滴ずつ添加した。この混合物を室温において30分間攪拌し、次に0~5°に冷却した。最少容量の水中アジ化ナトリウム(2.6g)の溶液を冷却下1滴ずつ添加し、この混合物を0~5°において1時間、次に室温において一夜攪拌した。この混合物を氷水中に注ぎ、ジクロロメタンで

エニル基、特にp-メニルである)の化合物と反応させて、反応条件によって、Zが水素又はNR²R³である化合物を得ることによって製造し、

そして場合によっては、可能である場合には、既知の方法でX及びZ基を修飾して他の所望のX及びZ基を得ることによって製造することができる。

この方法はレジオアイソマーの混合物を生じることがあり、それらは所望の場合には常法によって分離し、通常核磁気共鳴実験によって同定することができる。

式Ⅱの化合物は、対応する式ArNH₂のアミンから既知の方式で製造することができる。式Ⅱの化合物は、Arが2,6-ジクロロ-4-トリフルオロメチルフェニルである場合には新規であり、新規中間体として本発明の部分を構成する。式Ⅲ、Ⅳ、Ⅴ及びⅥの化合物は、既知であるか

抽出し、抽出液を常法で処理して赤色の油として1-アジド-2,6-ジクロロ-4-トリフルオロメチルベンゼンを得た。メタノール(30mL)中ナトリウム(0.35g)にメチルスルホニルアセトニトリル(1.82g)を添加することによって調製した溶液に、メタノール(10mL)中この油(3.9g)の溶液を攪拌下1滴ずつ添加した。この混合物を室温において一夜攪拌し、3時間還流下に加熱し、冷却し、水中に注いだ。次に酢酸エチルで抽出し、抽出液を常法で処理し、生成物をカラムクロマトグラフィーによって精製して5-アミノ-1-(2,6-ジクロロ-4-トリフルオロメチルフェニル)-4-メチルスルホニル-1H-1,2,3-トリアゾール、mp 134~5°(化合物I)を得た。

実施例2 (経路b)

トルエン(10mL)中1-アジド-2,6-ジクロロ-4-トリフルオロメチルベンゼン(5.12g)

及びエチニルトリメチルシリル(2.7mL)の混合物を窒素気流中4日間攪拌した。次に105°に加熱して過剰のエチニルトリメチルシリランを除去し、それに続いて溶媒を減圧下に蒸発させた。残留物を軽油(bp 30~40°)で溶解し、得られた固体を回収し、軽油(30~40°)から再結晶して1-(2,6-ジクロロ-4-トリフルオロメチルフェニル)-4-トリメチルシリル-1H-1,2,3-トリアゾール、mp124~6°(化合物2)を得た。このレジオ化学はNOE核磁気共鳴実験によって確認された。

実施例3 (経路c)

エタノール(250mL)中1-アジド-2,6-ジクロロ-4-トリフルオロメチルベンゼン(16.2g)及びN-(2-ニトロエテニル)モルホリン(10.0g)の混合物を4日間還流下に加熱した。得られた固体を集め、ジクロロメタンに溶解し、溶液をシリカゲルカラムに通して1-(2,6-ジ

注: 化合物14及び15は異性体である。各異性体の立体配置は同定することができなかった。

実施例5

1-アジド-2,6-ジクロロ-4-トリフルオロメチルベンゼン(1.25g)、N,N-ジメチル-2-メチルスルホニル-2-(p-トリルスルフィニル)ビニルアミン(1.43g)及びメタノール(20mL)の混合物を60時間攪拌下に加熱した。この混合物を冷却下に蒸発させ、残留物を軽油(bp 40~60°)でつぶした。固体残留物を沸とうソブリブルエーテルでつぶし、生成物をジイソブリブルエーテルから再結晶して1-(2,6-ジクロロ-4-トリフルオロメチルフェニル)-4-メチルスルホニル-1H-1,2,3-トリアゾール、mp134~5°(化合物18)を得た。

実施例6

水酢酸(40mL)中化合物1(1.87g)及び2,5-

クロロ-4-トリフルオロメチルフェニル)-4-ニトロ-1H-1,2,3-トリアゾール、mp187~9°(化合物3)を得た。

実施例4

前例のうちの1つと同様にして次の式I(式中Arは2,6-ジクロロ-4-トリフルオロメチルフェニルである)の化合物を得た。

化合物番号	X	Z	経路	m.p.(°C)
4	SO ₂ Pr ^t	NH ₂	a	138.5~141
5	CH ₂ SMe	H	b	85~87
6	H	CH ₂ SMe	b	88~88
7	CH ₂ SET _t	H	b	62~64
8	COOMe	SMe	b	128~130
9	Bu ^t	H	b	99~101
10	SiMe ₃	SiMe ₃	b	129~131
11	SiMe ₃	Me	b	103~105
12	H	COOMe	b	118~120
13	H	CH ₂ O Me	b	88~90
14	H(又はPh)	Ph(又はH)	b	119~122
15	Ph(又はH)	H(又はPh)	b	166~9
16	CH ₂ SiMe ₃	H	b	89~91
17	CH ₂ SPr ^t	H	b	75~76

メトキシテトラヒドロフラン(1.98g)の溶液を窒素気流中、一夜還流下に加熱した。冷却後、混合物を減圧下に蒸発させ、残留物をジクロロメタンに溶解した。この溶液を水、飽和水性炭酸水素ナトリウム及び水で洗浄し、乾燥し、減圧下に蒸発させた。残留物をカラムクロマトグラフィーによって精製して1-(2,6-ジクロロ-4-トリフルオロメチルフェニル)-5-(1-ピロリル)-4-メチルスルホニル-1H-1,2,3-トリアゾール、mp 125~9°(化合物19)を得た。

実施例7

プロモルム(10.4g)中化合物1(0.75g)の溶液に置拌下亞硝酸トーブチルを添加し、混合物を一夜攪拌した。減圧下に蒸発させ、残留物をジクロロメタンに溶解した。この溶液を飽和水性炭酸水素ナトリウム、水性チオ硫酸ナトリウム及び水で洗浄し、乾燥し、減圧下に蒸発

特開平3-17069(フ)

させた。残留物をカラムクロマトグラフィーによって精製して5-ブロモ-1-(2,6-ジクロロ-4-トリフルオロメチルフェニル)-4-メチルスルホニル-1H-1,2,3-トリアゾール、mp 128~130°(化合物20)を得た。

試験例

1) マダニ(*Boophilus microplus*)幼虫試験

沪紙(直径9cm)に種々の濃度の試験化合物のアセトン溶液の1mlの試料を含浸させた。この紙を乾燥させ、次に折って封筒とし、その中にウシマダニ幼虫(*Boophilus microplus*)を封入し、25°C及び80%の相対湿度に48時間保った。次にマダニ幼虫の致死率を記録し、対照と比較した。対照は5%未満の致死率を生じ、一方化合物1~5、7、9、16及び18~20は300ppm未満のLC₅₀を有していた。

2) ヒツジアオバエ(*Lucilia sericata*)

種々の濃度で試験化合物を含有するアセト

未満の致死率が対照において得られたが、化合物1、2、7~12、16及び18~20は300ppm未満のLC₅₀を有していた。

4) トビイロウンカ(*Nilaparvata lugens* Stål)

2葉期の稻苗(*Oryza sativa L.*)(大きさ6.5cm×8.5cmのポリスチレンポットあたり約10)を処理しないか又は試験化合物の水性調製物でぬれてしまったり落ちるまで浸した。スプレーされた葉が乾燥して後、各ポット上に透明な円筒を置き、開口を通して、炭酸ガスで麻酔させた4~5期のトビイロウンカ(*Nilaparvata lugens*)約30匹を各ポット中に入れた。細かいメッシュのスクリーンで開口を閉じて後、ガラス箱中28°C及び1日16時間の照明において2日間保ち、隣死したウンカの量を測定した。次に致死率を評価し、未処理の対照と比較してAbbottの方法を用いて活

ン油波の1mlの上に綿毛歯科用ロール(1cm×2cm)に盛り、直径2cm×長さ5cmのガラスバイアルに入れた。乾燥後、処理した材料に栄養液1mlを含浸させ、ヒツジアオバエ(*Lucilia sericata*)の第1令幼虫を侵襲させ、綿毛プラグで封をし、25°C及び80%相対湿度において24時間保った。対照の場合には致死率は<5%であったが、化合物1、2、4~11、13、14及び17~20は300ppm未満のLC₅₀を有していた。

3) イエバエ(*Musca domestica*)

種々の濃度の試験化合物のアセトン溶液の試料を沪紙(直径9cm)に盛り、ペトリ皿(直径9cm)の底に置き、ガラスのふたで閉じた。育媒を蒸発させて後、処理面に、アセトンのみで処理した対照と共に、成虫イエバエ(*Musca domestica*)を侵襲させ、22°C及び80%の相対湿度において24時間保った。5%

性を計算した。

化合物2、4、9、11及び15は300ppmのLC₅₀を有していた。

特許出願人 シエーリング・アグロケミカルズ・リミテッド

代理人弁理士高木千尋

外2名